

1,127,338



Date of Application and filing Complete Specification: 15 June, 1967.
No. 27644/67.

Application made in United States of America (No. 637905) on 12 May, 1967.

(Patent of Addition to No. 1117629 dated 14 Dec., 1965.)

Complete Specification Published: 18 Sept., 1968.

© Crown Copyright 1968.

DE1618795

Index at acceptance: —C2 C2B56

Int. Cl.: —C 07 c 119/04

COMPLETE SPECIFICATION

4,4'-Methylene Bis(Cyclohexyl Isocyanate) Isomers

We, E. I. DU PONT DE NEMOURS AND COMPANY, a corporation organised and existing under the laws of the State of Delaware, United States of America, located at 5 Wilmington, State of Delaware, United States of America, do hereby declare the invention, for which we pray that a patent may be granted to us, and the method by which it is to be performed, to be particularly described in and by the following statement:—

The present invention concerns improvements in and relating to 4,4'-methylene bis(cyclohexyl isocyanate), and is an improvement in or modification of the invention of 15 Application No. 27643/67 (Serial No. 1,117,629).

It has long been recognized as having been very desirable that some commercial materials, especially diisocyanates, should be 20 available in liquid form under normal atmospheric conditions of temperature and pressure, since this enables an operator to handle them by means of pumping devices without any necessity to provide heated storage facilities 25 and pumping lines, which are expensive and inconvenient, and often lead to deterioration, e.g. discoloration, of the heated materials and/or of their reaction products. In spite 30 of the fact that this has long been recognized, there has not so far been available commercially a normally liquid form of 4,4'-methylene bis(cyclohexyl isocyanate).

Diisocyanates are well-known commercial 35 materials, being made generally by phosgenation of the corresponding diamine, and being used principally for the preparation of polyurethane derivatives by reaction of the isocyanato groups with the hydroxy groups of a polyether or polyester, and/or the preparation of 40 polyurea derivatives by reaction of the isocyanato groups with water or diamines. 4,4'-methylene bis(cyclohexyl isocyanate) is a known aliphatic solid compound and may be

prepared by conventional phosgenation of 4,4'-methylene bis(cyclohexylamine), e.g. by a phosgenation process of the type disclosed in Beck U.S. Specification No. 2,822,373. 4,4'-methylene bis(cyclohexylamine) itself can exist in three stereoisomeric forms, referred to as the cis-cis, the trans-trans and the cis-trans isomers, as set out in detail in Whitman U.S. Specification No. 2,606,925 and U.S. Specifications Nos. 2,494,563 (Kirk, et al), 2,606,924 (Whitman), 3,153,088 and 3,155,724 (Arthur) all disclose various combinations of these 4,4'-methylene bis(cyclohexylamine) isomers and processes for obtaining desired isomers and combinations thereof.

There is now provided, according to the present invention, a mixture of 4,4'-methylene bis(cyclohexyl isocyanate) isomers that is liquid at 30°C. or preferably even at 25°C. or even lower, such as 20°C. Such normally liquid mixtures generally contain, by weight, less than 26% of the trans-trans isomer, preferably less than 23%, and less than 75% of the cis-cis isomer, preferably less than 72%. The m.p. of the cis-trans isomer is 17—18°C.

These normally liquid mixtures having the desired proportions of 4,4'-methylene bis(cyclohexyl isocyanate) isomers may be prepared by conventional phosgenation of the respective 4,4'-methylene bis(cyclohexylamine) isomers, or by preparing pure 4,4'-methylene bis(cyclohexyl isocyanate) isomers and mixing the isomers together in appropriate proportions, or by preparing normally solid mixtures of such isomers and then adjusting the proportions of the isomers in such mixtures by conventional techniques, such as adding or extracting some of any desired or undesired isomer until the mixture is normally liquid as required.

The principal expected use of the new

45

50

55

60

65

70

75

80

85

materials of the present invention is as convenient starting materials for the preparation of polyurethanes and polyureas, and it will be understood that minor amounts of phosgenation by-products and impurities may be tolerated sometimes for such purposes, e.g. these in crude or undistilled mixtures of 4,4'-methylene bis (cyclohexyl isocyanate) isomers obtained by phosgenation processes, and including any material such as 2,4'-di (isocyanato cyclohexyl) methane obtained by phosgenating the small amount of the corresponding diamine that may be present in the diamine mixture subjected to phosgenation.

15 Our copending Application No. 27643/67 (Serial No. 1,117,629) concerns a mixture of 4,4'-methylene bis (cyclohexyl isocyanate) isomers comprising, by weight, 15—17% of trans-trans isomer, 4% cis-cis isomer and 76% cis-trans isomer, the remaining 4% being 20 2,4'-di (isocyanato cyclohexyl) methane.

The invention is further illustrated in the following Examples; all parts and percentages are by weight unless otherwise indicated.

EXAMPLE 1

25 77 parts/hour of a mixture of 4,4'-methyl-

19% trans-trans isomer, 14% cis-cis isomer, 62% cis-trans isomer and 5% 2,4'-di (amino cyclohexyl) methane are phosgenated substantially according to the Beck process (U.S. 2,822,373) in 13% solution of o-dichlorobenzene, using 14.1 parts/hr. (50% excess) of phosgene in 7% solution in o-dichlorobenzene, the temperature being maintained at 165°C. in the reservoir and loop and the pressure being 5 psig in the reservoir and 20 psig in the loop; the average residence time is 2 hours, material being recirculated through the loop at about 650 parts/min. The product, still at 165°C., is contacted with 10 parts/hr. of phosgene at 20 psig for 30 minutes in a stirred vessel and then distilled to remove low boiling materials and o-dichlorobenzene. The conversion to product 4,4'-methylene bis (cyclohexyl isocyanate) is about 96% of theory. The crude product is distilled in a vertical wiped film molecular still at a film pressure of 200—250 microns Hg and an outside wall temperature of 155—165°C. to give 4,4'-methylene is (cyclohexyl isocyanate) of m.p.

Printed for Her Majesty's Stationery Office by the Courier Press, Leamington Spa, 1968.
Published by the Patent Office, 25, Southampton Buildings, London, W.C.2, from which copies may be obtained.

about 21°C. and purity greater than 99%, based on isocyanate content.

EXAMPLE 2

Substantially pure isomers of 4,4'-methylene bis(cyclohexyl isocyanate) are prepared and mixed together in the following proportions to give mixtures having an m.p. indicated in the Table. The mixtures are allowed to cool to below —20°C. until they crystallize and are then allowed to stand at 25°C., whereupon they all liquefy completely.

Sample	trans-trans%	cis-trans%	cis-cis%	
A	20	80	—	65
B	22	61	40	
C	20	40	55	
D	15	30	70	
E	—	30	70	
F	15	15	70	

Application No. 27643/67 (Patent No. 1,117,629) claims a mixture of 4,4'-methylene bis (cyclohexyl isocyanate) isomers, containing, by weight 15—17% of the trans-trans isomer, 4% of the cis-cis isomer and 76% of the cis-trans isomer, and no claim to the said mixture as claimed in Application No. 27643/

(Serial No. 1,117,629) is made herein.

SUBJECT TO THE FOREGOING DIS- CLAIMER WHAT WE CLAIM IS:—

1. A mixture of 4,4'-methylene bis (cyclohexyl isocyanate) isomers that is liquid at 30°C.

2. A mixture according to Claim 1, that is liquid at 25°C.

3. A mixture according to Claim 1 or 2, comprising, by weight, less than 23% of the trans-trans isomer and less than 72% of the cis-cis isomer.

4. A mixture according to any of Claims 1 to 3, substantially as hereinbefore described.

5. Any of the mixtures according to Claim 4, substantially as described in either of the foregoing Examples.

For the Applicants:
FRANK B. DEHN & CO.,
Chartered Patent Agents,
Imperial House, 15—19, Kingsway,
London, W.C.2.



(52)

Deutsche Kl.: 12 o,

(10)
(11)

Offenlegungsschrift 1618795

(21)
(22)
(23)
(43)

Aktenzeichen: P 16 18 795.4 (P 42410)

Anmeldetag: 20. Juni 1967

Offenlegungstag: 13. April 1972

Ausstellungsriorität: —

(30)
(32)
(33)
(31)

Unionspriorität
Datum: 12. Mai 1967
Land: V. St. v. Amerika
Aktenzeichen: 637905

(54)
(61)
(62)
(71)

Bezeichnung: Flüssige Gemische aus
4,4'-Methylen-Bis(Cyclohexylisocyanat)-Isomeren
Zusatz zu: —
Ausscheidung aus: —
Anmelder: E. I. Du Pont de Nemours and Co., Wilmington, Del. (V. St. A.)

Vertreter gem. § 16 PatG: Kreisler, A. von, Dr.-Ing.; Schönwald, K., Dr.-Ing.;
Meyer, Th., Dr.-Ing.; Fues, J. F., Dipl.-Chem. Dr. rer. nat.;
Patentanwälte, 5000 Köln

(72)

Als Erfinder benannt: Irwin, Carl Francis, New Castle, Del. (V. St. A.)

Benachrichtigung gemäß Art. 7 § 1 Abs. 2 Nr. 1 d. Ges. v. 4. 9. 1967 (BGBl. I S. 960): 7. 8. 1969
Prüfungsantrag gemäß § 28 b PatG ist gestellt

ORIGINAL INSPECTED

1618795
270

PATENTANWÄLTE

DR. G. VON KREISLER DR.-ING. HÖNWALD

DR.-ING. TH. MEYER DR. FUES DIPL.-CHEM. ALEX VON KREISLER

DIPL.-CHEM. CAROLA KELLER DR.-ING. KLÖPSCH

KÖLN 1, DEICHMANNHAUS

Köln, den 26. Januar 1970
Fu/ak

P 16 18 795.4

E.I. de Pont de Nemours & Company, Wilmington, Delaware
19898 (USA)

Flüssige Gemische aus 4,4'-Methylen-Bis(Cyclohexylisocyanat)-

Die Erfindung bezieht sich auf flüssige Gemische von 4,4'-Methylen-bis(cyclohexylisocyanat)-Isomeren.

Es gilt seit langem als sehr erwünscht, gewisse technische Materialien, insbesondere Diisocyanate, in einer unter normalen Bedingungen der Temperatur und des Drucks flüssigen Form verfügbar zu haben, da es hierdurch möglich ist, die Materialien mit Hilfe von Pumpen zu handhaben, ohne daß es notwendig ist, beheizte Lagereinrichtungen und Pumpleitungen zu erstellen, die teuer und unzweckmäßig sind und häufig zu einer Schädigung, z.B. Verfärbung, der erhitzten Materialien und/oder ihrer Reaktionsprodukte führen. Obwohl dies seit langem erkannt ist, was bisher keine normalerweise flüssige Form von 4,4'-Methylen-bis(cyclohexylisocyanat) im Handel erhältlich.

Diisocyanate sind allgemein bekannte technische Materialien, die im allgemeinen durch Phosgenierung des entsprechenden Diamins hergestellt und hauptsächlich für die Herstellung von Polyurethanderivaten durch Umsetzung der Isocyanat-

BAD ORIGINAL

209816 / 1468

gruppen mit den Hydroxylgruppen eines Polyäthers oder Polyesters und/oder für die Herstellung von Polymerstoffderivaten durch Umsetzung der Isocyanatgruppen mit Wasser oder Diaminen verwendet werden. 4,4'-Methylen-bis(cyclohexylisocyanat) ist eine bekannte aliphatische feste Verbindung und kann durch übliche Phosgenierung von 4,4'-Methylen-bis(cyclohexylamin), z.B. nach einem Phosgenierungsverfahren der in der USA-Patentschrift 2 822 373 beschriebenen Art, hergestellt werden. 4,4'-Methylen-bis(cyclohexylamin) selbst kann in drei stereoisomeren Formen vorliegen, die als cis,cis-, trans- und cis,trans-Isomere bekannt sind, die ausführlich in der USA-Patentschrift 2 606 925 und in den USA-Patentschriften 2 994 563, 2 606 924, 3 153 088 und 3 155 724. Es handelt sich dabei um verschiedene Kombinationen dieser 4,4'-Methylen-bis(cyclohexylamin)-Isomeren und Verfahren zur Herstellung von bestimmten Isomeren und deren Kombinationen.

Gegenstand der Erfindung ist ein aus 4,4'-Methylen-bis(cyclohexylisocyanat)-Isomeren bestehendes Gemisch, das bei Normaltemperaturen, zuweilen als Raumtemperatur bezeichnet, z.B. bei 30°C oder vorzugsweise sogar bei 25°C oder darunter, z.B. bei 20°C, flüssig ist. Diese normalerweise flüssigen Gemische enthalten im allgemeinen weniger als etwa 26 Gew.-%, vorzugsweise weniger als etwa 23 Gew.-% des trans, trans-Isomeren und weniger als etwa 75 %, vorzugsweise weniger als etwa 72 % des cis,cis-Isomeren. Der Schmelzpunkt des cis,trans-Isomeren beträgt 17 bis 18°C.

Diese normalerweise flüssigen Gemische mit den gewünschten Anteilen von 4,4'-Methylen-bis(cyclohexylisocyanat)-Isomeren können hergestellt werden durch übliche Phosgenierung der jeweiligen 4,4'-Methylen-bis(cyclohexylamin)-Isomeren oder durch Herstellung von reinen 4,4'-Methylen-bis(cyclohexylisocyanat)-Isomeren und Mischen der Isomeren in geeigneten Mengenverhältnissen oder durch Herstellung normalerweise fester Gemische solcher Isomeren und anschließende Einstellung der Mengenanteile der Isomeren in diesen Gemischen nach

BAD ORIGINAL

209816 / 1468

üblichen Verfahren z.B. durch Zusatz zur Extraktion eines Teils eines gewünschten oder unerwünschten Isomeren, bis das Gemisch, wie gewünscht, bei Normalbedingungen flüssig ist.

Die neuen erfindungsgemäßen Materialien sind hauptsächlich als bequeme Ausgangsmaterialien für die Herstellung von Polyurethanen und/oder Polyharnstoffen vorgesehen. Natürlich können geringe Mengen von Nebenprodukten der Phosgenierung und Verunreinigungen in gewissen Fällen bei Verwendung für diese Zwecke in Kauf genommen werden, z.B. die Nebenprodukte und Verunreinigungen in rohen oder undestillierten Gemischen von 4,4'-Methylen-bis(cyclohexylisocyanat)-Isomeren, die durch Phosgenierung erhalten werden, einschließlich eines Materials wie 2,4'-Di-(isocyanat-cyclohexyl)-methan, das durch Phosgenierung der geringen Menge des entsprechenden Diamins gebildet wird, das in dem Diamingemisch vorhanden ist, das der Phosgenierung unterworfen ist.

Die Polyisocyanatgemische der Erfindung sind insbesondere brauchbar für die Herstellung von farblosen, optisch klaren thermoplastischen Polyurethanen mit hoher Schlagfestigkeit und insgesamt hervorragenden physikalischen Eigenschaften. Solche Polyurethane kann man beispielsweise durch Umsetzung der folgenden Komponenten erhalten: a) 1,0 Mol eines Polyäther- oder Polyesterglycols mit einem Schmelzpunkt unterhalb etwa 40°C und einem Molekulargewicht M von etwa 500 bis 3000, b) etwa $\frac{0,6 \text{ M}}{1000} - \frac{3,5 \text{ M}}{1000}$ Mol eines Diols mit einem Molekulargewicht weniger als 250 sowie
c) flüssige Polyisocyanatmaterialien im Sinne der Erfindung.

Typische Vertreter für die Komponente b) sind 1,4-Butandiol und Äthylenglycol. Geeignete Polyole hierfür sind Polyalkylenätherpolyole und Polyesterpolyole auf Basis von Dicarbonsäuren und Glycolen niederen Molekulargewichts. Bezuglich der Komponente c) ist es zweckmäßig, die Isocyanatgemische einzusetzen, die höchstens bis zu 30 % trans/trans-Isomere

enthalten, um Polyurethane höchster Qualität zu erhalten.

In den folgenden Beispielen beziehen sich die Mengenangaben auf das Gewicht, falls nicht anders angegeben.

Beispiel 1

Stündlich werden 77 Teile eines Gemisches von 4,4'-Methylen-bis(cyclohexylamin)-isomeren, das 19 % des trans,trans-Isomeren, 14 % des cis,cis-Isomeren, 62 % des cis,trans-Isomeren und 5 % 2,4'-Di(aminocyclohexyl)-methan enthält, im wesentlichen nach dem Verfahren des USA-Patents 2 882 373 in 13%iger Lösung in o-Dichlorbenzol unter Verwendung von stündlich 14,1 Teilen (50%iger Überschuß) Phosgen in 7%iger Lösung in o-Dichlorbenzol phosgeniert, wobei die Temperatur im Behälter und in der Schleife bei 165°C und der Druck im Behälter bei 0,35 atü und in der Schleife bei 1,4 atü gehalten wird. Die mittlere Verweilzeit beträgt 2 Stunden. Das Material wird mit etwa 650 Teilen/Minute durch die Leitungsschleife umgewälzt. Das Produkt wird, während seine Temperatur noch 165°C beträgt, 30 Minuten in einem Rührwerksbehälter mit stündlich 10 Teilen Phosgen bei 1,4 atü behandelt und dann zur Entfernung von niedrigsiedenden Materialien und o-Dichlorbenzol destilliert. Der Umsatz zu dem als Produkt gewünschten 4,4'-Methylen-bis-(cyclohexylisocyanat) beträgt etwa 96 % der Theorie. Das rohe Produkt wird in einem stehenden, mit Wischern versehenen Dünnschichtverdampfer bei einem Filmdruck von 0,2 bis 0,25 mm Hg und einer Außenwandtemperatur von 155 bis 165°C destilliert, wobei 4,4'-Methylen-bis(cyclohexylisocyanat) erhalten wird, das einen Schmelzpunkt von etwa 21°C und, bezogen auf den Isocyanatgehalt, eine Reinheit von mehr als 99 % hat.

BAD ORIGINAL

209816 / 1468

Beispiel 2

Im wesentlichen reine Isomere von 4,4'-Methylen-bis(cyclohexylisocyanat) werden in den folgenden Mengenanteilen gemischt, wobei Gemische erhalten werden, die die in der folgenden Tabelle genannte Zusammensetzung haben. Diese Gemische werden sämtlich auf eine Temperatur unter -20°C gekühlt, bis sie kristallisieren, worauf sie bei 25°C stehen gelassen werden. Hierbei werden alle Gemische vollständig flüssig.

<u>Probe</u>	<u>trans,trans %</u>	<u>cis,trans %</u>	<u>cis,cis %</u>
A	20	80	-
B	22	61	17
C	20	40	40
D	-	-	-
E	-	30	70
F	15	15	70

Beispiel 3

45 Teile eines aus Isomeren von 4,4'-Methylen-bis(cyclohexylamin) bestehenden Gemisches, das etwa 15 bis 17 % des trans,trans-Isomeren, 4 % des cis,cis-Isomeren, 76 % des cis,trans-Isomeren und 4 % 2,4'-Di-(aminocyclohexyl)methan enthält, in etwa 423 Teilen o-Dichlorbenzol werden in ein gut bewegtes Reaktionsgefäß gegeben. Unter die Oberfläche der Flüssigkeit wird Chlorwasserstoff eingeführt, und zwar 2 Stunden in einer Menge von 7 Teilen/Stunde und eine weitere Stunde in einer Menge von 3 Teilen/Stunde, während die Temperatur bei 65 bis 80°C gehalten wird. Dann wird Phosgen in einer Menge von stündlich 8,5 Teilen eingeführt, während die Reaktionsmasse möglichst schnell auf 150°C erhitzt und zwei Stunden bei 150°C gehalten, dann auf 160°C erhitzt und 2,5 Stunden bei dieser Temperatur gehalten und abschließend auf 170°C erhitzt und 5 Stunden bei dieser Temperatur gehalten wird. Die erhaltene Masse wird durch

langsame Einführung von Stickstoff auf 50°C oder darunter gekühlt. Ein Teil der Phosgenierungsmasse wird zur Entfernung des als Lösungsmittel verwendeten o-Dichlorbenzols unter verminderterem Druck destilliert, wobei flüssiges 4,4'-Methylen-bis(cyclohexylisocyanat) erhalten wird, das bezogen auf den Isocyanatgehalt, eine Reinheit von 99,5 % hat und bei etwa 166°C/0,7 mm Hg siedet. Wenn die Flüssigkeit längere Zeit bei etwa 24°C gehalten wird, sind keine Anzeichen einer Kristallisation festzustellen.

BAD ORIGINAL

209816 / 1468

101010

Patentansprüche

1. Bei Normaltemperaturen flüssiges Gemisch aus 4,4'-Methylen-bis(cyclohexylisocyanat)-Isomeren, enthaltend weniger als 26 Gew.-% des trans,trans-Isomeren und weniger als 75 Gew.-% des cis,cis-Isomeren.
2. Gemisch nach Anspruch 1, dadurch gekennzeichnet, daß es mehr als 17 Gew.-% und weniger als 26 Gew.-% des trans, trans-Isomeren und mehr als 4 Gew.-% und weniger als 75 Gew.-% des cis,cis-Isomeren enthält.
3. Gemisch nach Anspruch 1, dadurch gekennzeichnet, daß es weniger als 15 Gew.-% des trans,trans-Isomeren enthält.
weniger als 4 Gew.-% des cis,cis-Isomeren enthält.

Neue Unterlagen für die Änderungsgeges v. 4.

BAD ORIGINAL

209816/1488